

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Ivan Matasić

Zagreb, 2014.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentori:

Izv.prof.dr.sc. Vesna Alar

Student:

Ivan Matasić

Zagreb, 2014.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Vesni Alar na savjetima i pomoći pri izradi ovog završnog rada.

Posebno se zahvaljujem dr. sc. Ivanu Stojanoviću, višem asistentu, kao i svim drugim djelatnicima na Katedri za zaštitu materijala.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na podršci i razumijevanju iskazanom tijekom studiranja.

Ivan Matasić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite

Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:

proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo materijala i mehatronika i robotika



Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Ivan Matasić**

Mat. br.: 0035181259

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Zaštita čeličnih konstrukcija epoksidnim premazima**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Protection of steel structures by epoxy coatings**

Opis zadatka:

U radu je potrebno dati prikaz metoda zaštite od korozije koje se danas koriste u zaštiti čeličnih konstrukcija. Zaštita premazima spada u tehnologiju zaštite od korozije koja ima vrlo široku primjenu koja se i danas intenzivno razvija. Opširnije prikazati metodu zaštite čeličnih konstrukcija premazima. Opisati prednosti, nedostatke i područje primjene te trendove razvoja.

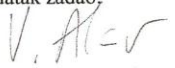
U eksperimentalnom dijelu zadatka provesti usporedna ispitivanja sustava zaštite od korozije premazima na bazi otapala te vodorazrjedivih epoksidnih premaza. Ispitati otpornost premaza prema koroziji u agresivnim uvjetima u slanoj i vlažnoj komori. Odrediti fizička i mehanička svojstva premaza te primjenom elektrokemijskih metoda odrediti zaštitno djelovanje premaza. Kritički se osvrnuti na dobivene rezultate i mogućnost primjene analiziranih premaza u zaštiti metalnih konstrukcija.

Zadatak zadan:
11. studenog 2013.

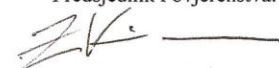
Rok predaje rada:
1. rok: 21. veljače 2014.
2. rok: 12. rujna 2014.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 3., 4. i 5. ožujka 2014.
2. rok: 22., 23. i 24. rujna 2014.

Zadatak zadao:


Izv.prof.dr.sc. Vesna Alar

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Zoran Kunica

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK.....	VI
1. UVOD.....	1
2. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE	2
2.1. Racionalan izbor konstrukcijskog materijala	3
2.2. Zaštitno prevlačenje	3
2.3. Konstrukcijsko – tehnološkim mjerama	5
2.4. Zaštita materijala promjenom okolnosti	5
2.5. Električne metode zaštite od korozije.....	6
3. ZAŠTITA OD KOROZIJE ORGANSKIM PREVLAKAMA.....	7
3.1. Uvod.....	7
3.1.1. Veziva	8
3.1.2. Pigmenti	10
3.1.3. Punila	12
3.1.4. Otapala	12
3.1.5. Aditivi	12
3.2. Priprema čelične površine mlazom abraziva	13
3.3. Metode nanošenja premaza	14
4. VODORAZRJEDIVI PREMAZI	17
4.1. Uvod.....	17
4.2. Vrste vodorazrjedivih premaza	17
4.2.1. Vodene otopine	18
4.2.2. Vodene disperzije.....	18
4.2.3. Vodene emulzije	19
4.3. Prednosti i nedostaci vodorazrjedivih premaza	19
4.4. Primjena vodorazrjedivih premaza	20
5. EPOKSIDI.....	21
5.1. Uvod.....	21
5.2. Vrste i svojstva epoksidnih smola.....	23
5.2.1. Bisfenol – A smole.....	23
5.2.2. Bisfenol – F smole	24
5.2.3. Novolac smole	24
5.2.4. Otvrđivači	25
5.2.4.1. Poliamini.....	25
5.2.4.2. Poliamidi	25
5.3. Svojstva epoksidnih premaza.....	26
5.4. Prednosti i nedostaci epoksidnih premaza	27
5.5. Trendovi u razvoju epoksidnih premaza	29

6. EKSPERIMENTALNI DIO	30
6.1. Mjerenje debljine sloja premaza	30
6.2. Ispitivanje u vlažnoj komori	32
6.3. Ispitivanje u slanoj komori.....	34
6.4. Ispitivanje prionjivosti	36
6.5. Ispitivanje sjaja premaza	39
6.6. Elektrokemijska ispitivanja.....	40
6.7. Analiza rezultata eksperimentalnog dijela	43
7. ZAKLJUČAK.....	44
LITERATURA.....	45

POPIS SLIKA

Slika 1. Podjela prevlaka [1]	4
Slika 2. Primjena zaštitnih prevlaka za brodove [6].....	4
Slika 3. Primjer sustava katodne zaštite na brodu [8]	6
Slika 4. Prikaz pripreme površine postupkom pjeskarenja	13
Slika 5. Nanošenje premaza zračnim prskanjem.....	15
Slika 6. Primjena vodorazrjeditivog premaza za zaštitu opreme za naftna postrojenja [16]	20
Slika 7. Primjena vodorazrjeditivog sustava premaza za zaštitu kontejnera za otpad [16].....	20
Slika 8. Osnovna podjela epoksida [18]	21
Slika 9. Primjena epoksidnog premaza na mostovima, Podsusedski most	22
Slika 10. Aplikacija vodorazrjeditivog epoksidnog premaza na vagon, TŽV Gredelj	22
Slika 11. Molekula bisfenol – A smole [19]	23
Slika 12. Molekula bisfenol – F smole [19]	24
Slika 13. Shematski prikaz redoslijeda operacija kod samoobnavljanja [23]	29
Slika 14. Mjerenje debljine sloja epoksidnog premaza uređajem „elcometer 456“.....	31
Slika 15. Vlažna komora	32
Slika 16. Uzorci u vlažnoj komori prije ispitivanja	32
Slika 17. Slana komora Ascott S450.....	34
Slika 18. Uzorci u slanoj komori prije ispitivanja.....	34
Slika 19. Uređaj za mjerenje sjaja.....	39
Slika 20. Oprema za elektrokemijsko ispitivanje.....	40
Slika 21. Ispitna ćelija	41
Slika 22. Dijagram $E_{kor} - t$ za čelične uzorke.....	42

POPIS TABLICA

Tablica 1. Stupnjevi pripreme površine prema standardu ISO 8501-1 [12]	13
Tablica 2. Svojstva epoksidnih premaza [21]	26
Tablica 3. Uobičajeni problemi i najvjerojatniji uzroci kod epoksidnih premaza [22].....	28
Tablica 4. Debljina suhog filma uzoraka otapalnog i vodorazrjedivog epoksidnog premaza .	31
Tablica 5. Usporedba epoksidnog premaza prije i nakon ispitivanja u vlažnoj komori	33
Tablica 6. Usporedba epoksidnih premaza prije i nakon ispitivanja u slanoj komori	35
Tablica 7. Prikaz ispitivanja prionjivosti epoksidnog premaza prema redoslijedu rada	36
Tablica 8. Ocjene prionjivosti prije ispitivanja u vlažnoj komori.....	37
Tablica 9. Ocjene prionjivosti nakon ispitivanja u vlažnoj komori (240 h).....	37
Tablica 10. Ocjene prionjivosti prije ispitivanja u slanoj komori	38
Tablica 11. Ocjene prionjivosti nakon ispitivanja u slanoj komori (120 h).....	38
Tablica 12. Rezultati dobiveni ispitivanjem sjaja prema normi ISO 2813	39
Tablica 13. Uzorci korišteni za elektrokemijsko ispitivanje	41
Tablica 14. Vrijednosti korozijskog potencijala E_{kor}	41

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
ISO		Međunarodna organizacija za normizaciju
E_{kor}	mV	Korozijski potencijal
DSF	μm	Debljina suhog filma
HOS	g/l	Hlapivi organski spojevi
t	s	Vrijeme
ZKE		Zasićena kalomel elektroda
	GU	Jedinica sjaja (<i>gloss unit</i>)
EP		Epoksidni premaz
EP1		Uzorci ispitani u vlažnoj komori
EP2		Uzorci ispitani u slanoj komori
O		Epoksidni premaz na bazi otapala
V		Vodorazrjedivi epoksidni premaz
UV		Ultraljubičasto
T_s	°C	Temperatura staklenja

SAŽETAK

Završni rad sastoji se od teorijskog i eksperimentalnog dijela.

U teorijskom dijelu se daje prikaz metoda zaštite od korozije koje se danas koriste u zaštiti čeličnih konstrukcija, te opširan prikaz zaštite čeličnih konstrukcija premazima kao najčešći oblik zaštite od korozije. Posebna poglavlja prikazuju karakteristike vodorazrjedivih premaza te epoksida u cjelini.

U eksperimentalnom dijelu su provedena usporedna ispitivanja sustava zaštite od korozije premazima na bazi otapala te vodorazrjedivih premaza. Ispitivanjem u agresivnim uvjetima u slanoj i vlažnoj komori, dobio se uvid u postojanost premaza te mogućnost njihove primjene u zaštiti čeličnih konstrukcija.

1. UVOD

Konstruktivski materijali u obliku bilo kakvih tvorevina podložni su nenamjernim odnosno štetnim promjenama, tj. pojavama i procesima koje smanjuju njihovu uporabnu vrijednost. Takve promjene zahvaćaju konstruktivske materijale od trenutka njihova dobivanja pa sve do otpreme na otpad ili recikliranje.

Mnoge od tih pojava i procesa zbivaju se pri dodiru konstruktivskog materijala s nekim fluidnim medijem (okolinom), tj. s plinom ili kapljevnom. Najrašireniji je štetni proces ove vrste korozija koja kemijskim međudjelovanjem materijala i medija razara materijal pretvarajući ga u drugu tvar pri čemu se često nepoželjno mijenja i sastav fluida.

Zbog tehničke i gospodarske važnosti korozije velik se dio površinske zaštite odnosi na sprječavanje tog procesa pa se naziva zaštitom od korozije.

Korozija može uzrokovati brojne neželjene posljedice poput zastoja postrojenja, gubitka proizvoda njegovim istjecanjem iz oštećenih spremnika te samim time i zagađenje okoliša, kontaminaciju proizvoda u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji te smanjenje iskoristivosti procesa [1].

Gubici zbog korozije su veliki, npr. [2, 3]:

- prema informacijama iz Sjedinjenih Američkih Država, njihovi troškovi korozije cjevovoda i *upstream* operacija iznose 1372 milijarde američkih dolara godišnje,
- 10% svih troškova održavanja zrakoplova u Sjedinjenim Američkim Državama otpada na otklanjanje korozije,
- korozija u automobilske industriji Sjedinjenih Američkih Država iznosi oko 23,7 milijardi američkih dolara godišnje,
- svako novorođeno dijete u svijetu ima godišnji korozijski dug od 40 američkih dolara.

2. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE

Od konstrukcijskih materijala se očekuje da uz što nižu cijenu imaju izvrsna mehanička svojstva i svojstva obradljivosti, a da u isto vrijeme osiguraju i korozijsku otpornost. Navedena svojstva, osim u slučaju korištenja na primjer visokokorozijski postojanih materijala poput nehrđajućih čelika, legura nikla i sl. u praktičnom slučaju rijetko može ispuniti sam konstrukcijski materijal.

Metode zaštite od korozije temelje se na teoriji korozijskih procesa. Izmjenama unutrašnjih (karakteristike konstrukcijskog materijala) i vanjskih (karakteristike okoline) faktora utječe na usporavanje ili zaustavljanje korozijskih procesa.

Iz teorije kemijske korozije proizlazi da se osnovne metode borbe protiv te pojave mogu temeljiti na smanjenju ili poništenju kemijskog afiniteta, na sniženju energetske razine sustava ili na poboljšanju zaštitnih svojstava korozijskih produkata.

Nadalje proizlazi da se ta pojava može zakočiti ili onemogućiti sprečavanjem nastanka elektrolita, sniženjem ili poništenjem afiniteta, tj. razlike ravnotežnih potencijala anodnog i katodnog procesa, povišenjem omskog otpora u strujnom krugu korozijskog članka, povišenjem anodne ili katodne polarizacije i povećanjem anodne površine.

U tehnici se metode zaštite od korozije obično ne klasificiraju prema primijenjenom teorijskom principu, nego prema načinu provođenja.

Prema takvoj klasifikaciji borba protiv korozije metala može se provesti [4]:

1. Racionalnim izborom konstrukcijskog materijala
2. Zaštitnim prevlačenjem, tj. nanošenjem
 - metalnih prevlaka,
 - anorganskih nemetalnih prevlaka,
 - organskih prevlaka.
3. Konstrukcijsko - tehnološkim mjerama
4. Zaštita materijala promjenama okolnosti
5. Električnim metodama

2.1. Racionalan izbor konstrukcijskog materijala

Racionalan izbor konstrukcijskog materijala nije moguć bez poznavanja njegova korozijskog ponašanja. Ono naravno ovisi o unutrašnjim i vanjskim korozijskim faktorima. Stoga se određeni materijal korozijski ponaša vrlo različito, već prema mediju u kojemu se nalazi te fizikalnim uvjetima.

Upotrebljivost konstrukcijskog materijala za neku svrhu definirana je njegovom cijenom te mehaničkim, tehnološkim i korozijskim svojstvima.

U tehnici se brzina korozije najčešće izražava u mm/god., tj. kao prosječna dubina godišnjeg prodiranja korozije u materijal. Ta veličina mjerodavna je za ocjenu nekog konstrukcijskog materijala samo ako korozija približno ravnomjerno napada čitavu izloženu površinu i ako se njen tok može odrediti približno pravcem. Tada je metal obično upotrebljiv kad je brzina korozijskog prodiranja manja od 0.1 mm/god. Ako navedeni uvjeti nisu ostvareni, što je u praksi češće, ne može se upotrebljivost nekog metala za određenu svrhu egzaktno odrediti bez dubljeg uvida u njegovo korozijsko ponašanje pod danim okolnostima [4].

2.2. Zaštitno prevlačenje

Svojstva površinskih slojeva konstrukcijskih metala često određuju njihovu vrijednost jer ona presudno utječu na trajnost u eksploataciji, a time i na ekonomičnost primjene.

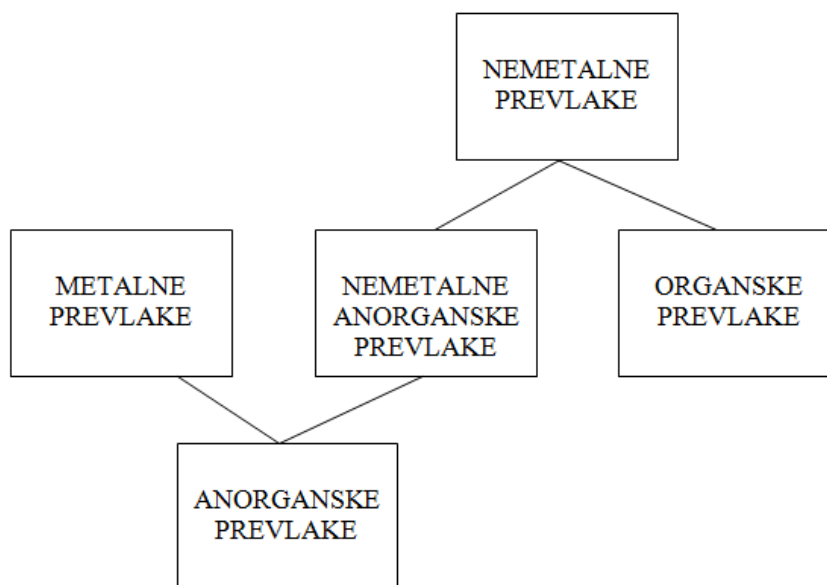
U industrijski razvijenim zemljama se u posljednje vrijeme tehnologije površina označavaju kao ključne tehnologije jer o njihovoj primjeni uvelike ovisi kvaliteta proizvoda [5].

Ako se zna da odabrani konstrukcijski materijal neće biti dovoljno postojan pod predviđenim uvjetima, treba promijeniti uvjete ili nanijeti zaštitnu prevlaku.

Nanošenje prevlaka na površinu najraširenija je metoda zaštite od korozije te pritom treba osigurati dovoljnu postojanost same prevlake kako bi se ostvarila trajnost i pouzdanost prevučenog proizvoda.

Prevlake se prema karakteru tvari koja čini povezani sloj (opnu) na površini podloge (supstrata) dijele na **metalne**, **anorganske nemetalne** i **organske** prevlake (slika 1.) [1].

Prevlake veće debljine često se nazivaju *oblogama*, a tanke prevlake *filmovima (opnama)*.



Slika 1. Podjela prevlaka [1]

Premda svaka prevlaka mora štititi podlogu, glavna svrha prevlačenja može biti različita. Prema tom kriteriju razlikuju se [1]:

- *zaštitne prevlake u užem smislu riječi* (slika 2),
- *dekorativne prevlake* koje daju estetski dojam,
- *funkcionalne prevlake* kojima se postižu određena svojstva površine bitna za primjenu proizvoda,
- *reparaturne prevlake* kojima se popravljaju proizvodi premalih dimenzija ili regeneriraju proizvodi pohabani, odnosno oštećeni u eksploataciji.



Slika 2. Primjena zaštitnih prevlaka za brodove [6]

2.3. Konstrukcijsko – tehnološkim mjerama

Mnoge konstrukcijske i tehnološke mjere mogu znatno usporiti korozijski proces i produžiti vijek trajanja opreme.

Osnovna su pravila u tom smislu [4]:

- za toplinske uređaje predvidjeti djelotvoran sustav za hlađenje konstrukcijskog materijala,
- što jednostavnije oblikovati konstrukciju kako bi se mogla lako čistiti i kvalitetno zaštititi prevlakama,
- onemogućiti nagomilavanje vode ili agresivnih tekućina u uređaju tako da tekućine mogu lako otjecati pri eksploataciji i pranju uređaja,
- pri proračunu uzeti u obzir predvidivo smanjenje dimenzija zbog korozije
- izbjegavati visoke temperature, tlakove, naprezanja i brzine gibanja medija ako to nije funkcionalno potrebno,
- provoditi plansko i preventivno održavanje,
- racionalno kombinirati konstrukcijske materijale (metale i nemetale) i zaštitne metode (npr. bruniranje s uljenjem, fosfatiranje s ličenjem, katodnu zaštitu s bitumenizacijom).

Osim prethodno iznesenih konstrukcijsko – tehnoloških mjera potrebno je izbjegavati spajanje metala različitih stupnjeva 'plemenitosti' tj. različitog potencijala s ciljem izbjegavanja nastanka bimetalne korozije.

Nadalje, potrebno je voditi računa da prilikom zavarivanja ili temeljenja ne dođe do nastanka pukotina u kojima bi se mogla nakupljati vlaga uzrokujući pojavu korozije u procijepu [4].

2.4. Zaštita materijala promjenom okolnosti

Zaštita konstrukcijskih materijala promjenama okolnosti provodi se mijenjanjem vanjskih činitelja procesa oštećivanja, tj. sastava medija i fizikalnih veličina nametnutih izvana sustavu materijal/medij [1].

U slučaju zaštite od korozije se obavlja [1]:

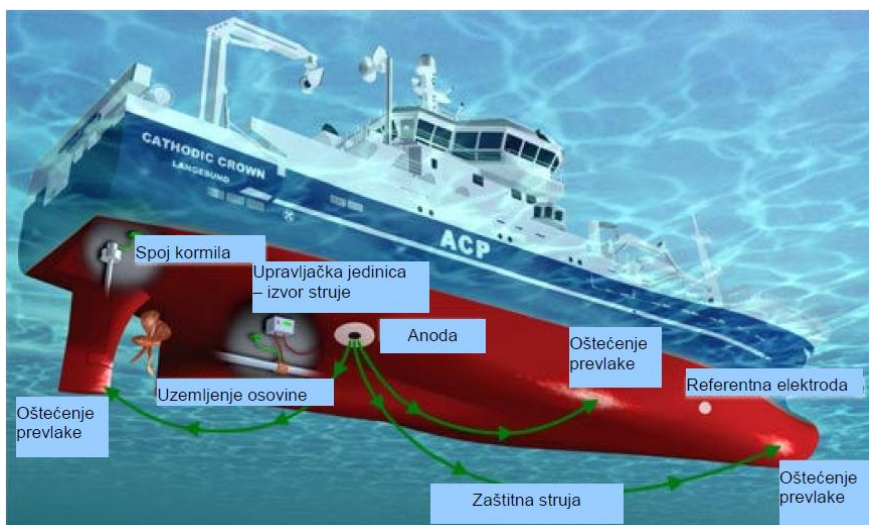
- potpunom zamjenom medija,
- promjenama koncentracije parcijalnog tlaka, odnosno udjela pojedinih sastojaka u mediju, i to najčešće uklanjanjem korozivnog sastojka ili dodavanjem inhibitora korozije i
- promjenama fizikalnih veličina kao što su temperatura, relativna brzina gibanja između materijala i medija, elektrodni potencijal i mehanička naprezanja.

2.5. Električne metode zaštite od korozije

Katodna i anodna zaštita su električne metode zaštite od korozije.

Postupak katodne zaštite materijala se temelji na privođenju elektrona metalu, bilo iz negativnoga pola istosmjerne struje (narinuta struja) bilo iz neplemenitijeg metala (žrtvovana anoda), sve dok potencijal objekta ne padne ispod zaštitne vrijednosti jednake ravnotežnom potencijalu anode korozijskoga članka, čime nestaje afinitet za koroziju, tj. metal postaje imun [7].

Anodna zaštita ostvaruje se spajanjem metalnih konstrukcija s pozitivnim polom izvora istosmjerne struje ili sa metalom čiji je elektrokemijski potencijal pozitivniji od potencijala metala koji se zaštićuje. U oba slučaja metalne konstrukcije ponašaju se kao anode. Tako formirane anode u početku se otapaju, a kasnije dolazi do njihovog pasiviranja. Period otapanja metala treba biti što kraći kako bi se što prije stvorio zaštitni sloj.



Slika 3. Primjer sustava katodne zaštite na brodu [8]

3. ZAŠTITA OD KOROZIJE ORGANSKIM PREVLAKAMA

3.1. Uvod

Organske prevlake (premazi) imaju nezamjenjivu ulogu u zaštiti metalnih konstrukcija od korozije. Pritom, učinkovitost zaštite ne ovisi isključivo samo o svojstvima prevlake već i o karakteru same metalne osnove, pripremi površine i tehnologiji nanošenja prevlake.

U praksi je stoga neophodno uzeti u obzir cijeli sustav i tehnologiju izvođenja zaštite uključujući i najčešće kompliciran sastav same prevlake.

Zaštita metala premazima jedan je od najrasprostranjenijih postupaka zaštite u tehnici, čak 3/4 metalnih površina zaštićeno je premazima. Jedan od osnovnih razloga tome je relativno niska cijena premaza u odnosu na druge metode zaštite od korozije [5].

Premazi se, osim u zaštitne svrhe, nanašaju i zbog poboljšanja estetskog izgleda metalne površine (dekorativni premazi) pa tako postoje bezbojni i različito obojeni premazi, zatim mutni, sjajni i mat premazi, a moguće je postići i dojam sjajnog ili kovanog metala.

Osnovni cilj nanošenja premaza je razdvajanje metalne podloge i okoliša pa stoga oni moraju biti dovoljno postojani i trajni u uvjetima eksploatacije. Tako je i najvažnije tehničko svojstvo premaza njihova trajnost. Sustav zaštite premazima sastoji se obično od temeljnog sloja, jednog ili više međuslojnih slojeva te završnog sloja, od kojih svaki ima svoju ulogu. Općenito se može reći da je premaz materijal koji je nakon nanošenja na podlogu stvorio čvrsti film. Postoje i razni specijalni premazi raznolike funkcije, kao na primjer: premazi za električnu izolaciju, antivegetativni premazi za zaštitu podvodnih konstrukcija, kitovi, premazi za označavanje, protupožarni premazi, itd. [9].

Svaka organska prevlaka je složeno višekomponentna smjesa koja se sastoji od slijedećih komponenti [10]:

- veziva,
- pigmenata,
- otapala,
- punila,
- aditiva.

3.1.1. Veziva

Veziva su neisparljive organske tvari u obliku viskoznih kapljevina ili smola.

U određenom premaznom sredstvu često se kombiniraju različita veziva, pri čemu funkcija dodanih sastojaka jest poboljšanje performansi premaza, odnosno postizavanje trajnih i čvrstih, ujedno i fleksibilnih filmova dobre adhezije. Važna su veziva na osnovi sušivih masnih ulja, poliplasta, derivata celuloze, prirodnih smola, prirodnog ili sintetičkog kaučuka i bituminoznih tvari.

Prema djelovanju veziva, premaze dijelimo u tri glavne grupe:

- oksidirajući,
- fizički sušivi ili jednokomponentni,
- kemijski sušivi ili dvokomponentni.

Svi konvencionalni premazi pripadaju oksidirajućim premazima, dok složeni premazi mogu biti ili fizički, ili kemijski sušivi premazi.

Prirodna sušiva ulja spadaju u najstarija veziva. Po kemijskom sastavu su esteri glicerola i masnih (karboksilnih) kiselina, među kojima prevladavaju one s dvostrukim vezama između atoma ugljika. Prirodna ulja koja se najviše koriste u premazima su: laneno, sojino, kokosovo, tungovo. Uljne se boje suše, odnosno otvrdnjavaju oksidativnom polimerizacijom djelovanjem kisika iz zraka, pri čemu je taj proces dug i do nekoliko dana za slojeve debele do 100 µm, pa se ubrzava dodatkom manje količine katalizatora. Uljni su premazi primjenjivi za drvo i metale, žilavi su i postojani u atmosferi, ali su meki, neotporni na visoke temperature i nepostojani u mnogim kapljevinama pri trajnom uranjanju [1].

Alkidne smole, poliesteri viševalentnih alkohola i dvovalentnih karbonskih kiselina, su najraširenija poliplastična veziva. Čisti alkidni naliči nisu sušivi na zraku, pa ih nakon isparavanja treba peći pri 120-200 °C radi kemijskog otvrdnjavanja. Alkidi se vrlo često modificiraju drugim vezivima, među kojima su najvažnija sušiva, polusušiva i nesusšiva ulja, aminoplasti, fenoplasti, epoksidne smole, poliuretani i dr. Čisti alkidi daju tvrde i glatke prevlake, otporne i do 120 °C i postojane u atmosferi i slatkoj vodi. Dodatak masnih ulja čini prevlake mekšima, ali žilavijima tj. otpornijima na savijanje i udarce. Modificiranje epoksidnim smolama, poliuretanima i akrilatima povećava postojanost u slabo kiselim i slabo lužnatim otopinama, a modificiranje fenoplastima i slikonima otpornost na više temperature. Posebnim postupkom modifikacije mogu se dobiti vodotopljive alkidne smole [1].

Epoksidne smole su polieteri viševalentnih alkohola i fenola koji sadrže etilenoksidne prstene i slobodne OH⁻ skupine, što omogućuje njihovo katalitičko ili termičko otvrdnjavanje daljnjim povećavanjem i umrežavanjem makromolekula, pri čemu često sudjeluju i drugi fenoli, amidi, poliamidi i poliuretani. Upotrebljavaju se kao veziva u jednokomponentnim premazima koji se peku i neki od njih su vodorazrjediivi, kao i u dvokomponentnim premazima koja otvrdnjavaju katalitički ili pečenjem.

Podnose temperature do 120 °C i postojani su u atmosferi i vodi, u kiselim i lužnatim vodenim otopinama, u tlu kao i u organskim otapalima. Prednosti su im i dobro prijanjanje za podlogu, čvrsti su i glatki, otpornost na abraziju i kemikalije, a dodatkom katrana povećava im se žilavost. Na suncu su epoksidni slojevi skloni kredanju, tj. površinskoj pojavi prašine zbog raspada veziva po utjecajem ultraljubičastih zraka, čime se kviri izgled prevlaka, a smanjuje i otpornost na trošenje trenjem [1, 11].

Poliuretani (PUR) su smole koje nastaju reakcijama između organskih spojeva s izocijanatnim radikalima i viševalentnih fenola, alkohola i drugih organskih spojeva. Premazna sredstva na osnovi poliuretana su jedno- ili češće dvokomponentna. Najkvalitetnije prevlake daju dvokomponentna sredstva koja otvrdnjavajući tvore opne s lijepim izgledom (tj. s nijansom i sjajem) postojanim na sunce, otporne na abraziju i na temperature do 170 °C. U ovisnosti o sastavu poliuretanske prevlake značajno variraju, pa mogu biti meke i rastezljive, nešto tvrde i povratno taljive pri grijanju, odnosno tvrde i netaljive nakon katalitičkog ili toplinskog otvrdnjavanja.

Prevlake su postojane u atmosferi i vodi, u kiselim i lužnatim otopinama i u organskim otapalima. Poliuretani se nanose na metalne i nemetalne podloge [1]. Zavisno od kemijskog sastava poliuretanski premazi mogu biti jednokomponentni i dvokomponentne mješavine, koje mogu biti na bazi otapala, vode ili krutog stanja kao praškasti premaz. Suše se pod različitim uvjetima, od sušenja iznad 0 °C pa sve do 200 °C u pećima [11].

Vinilne smole su termoplastični polimeri na osnovi monomera od supstituiranog etilena. Među njima su vinilklorid, vinilacetat, vinilidenklorid, vinilflourid, vinilidenflourid, itd. Vinilne smole se modificiraju dodavanjem nezasićenih poliestera, alkida, akrilata, fenoplasta, aminoplasta, eposksida i bitumena, čime se po potrebi mijenjaju svojstva premaza.

Sušenje premaza na bazi vinilnih veziva vrši se isparavanjem otapala. Mnoga se vinilna veziva primjenjuju u disperznim premaznim sredstvima, u kojima nisu otopljena nego samo raspršena u vodi (hidrosoli), organskim otapalima (aerosoli) ili omekšivačima (plastisoli). Vinilni se premazi nanose na metale i nemetale, a kao prednost im se može pripisati postojanost u atmosferi i vodi, te kiselim, lužnatim i oksidativnim otopinama.

Valja spomenuti da su teško zapaljivi, a povećanjem udjela klora i uvođenjem flouora u polimer raste toplinska otpornost i kemijska postojanost [1].

3.1.2. Pigmenti

Pigmenti su prirodne ili umjetne praškaste tvari najčešće anorganskog porijekla, koje se ne otapaju u vezivu i zaštitnom sloju daju boju. Uloga pigmenta je da premaze učine neprozirnim, da povećaju mehanička i zaštitna svojstva premaza, te njihovu kemijsku i termičku postojanost i da poboljšaju refleksiju svjetlosti, a time smanje zagrijavanje i fotodestrukciju.

Zaštitno djelovanje pigmenata može biti pasivirajuće, inhibitorsko, neutralizirajuće i djelovanje katodnom zaštitom.

Pasivirajuće djelovanje na metal imaju pigmenti oksidirajućih svojstava koji na metalnoj površini stvaraju pasivni oksidni sloj. Takvo djelovanje na željezo imaju olovni minij (Pb_3O_4) i olovni kromat ($PbCrO_4$).

Inhibitorsko djelovanje se temelji na reakciji između pigmenata i veziva ili između pigmenata i okoline pri čemu nastaje inhibitor korozije.

Neutralizirajuće djelovanje se temelji na lužnatim svojstvima pigmenta koji neutralizira kiselinu iz okoline.

Katodnu zaštitu omogućuju samo metalni pigmenti čiji je elektrodni potencijal negativniji od potencijala metala koji se štiti.

Najznačajniji pigmenti sadrže olovne i cinkove soli [5]:

- a) **olovni minij** (crveni minij, Pb_3O_4), najznačajniji je pigment za temeljni premaz u zaštiti željeza jer pasivira željezo,
- b) **olovni sulfat** (PbSO_4) ima inhibitorско i neutralizirajuće djelovanje, otporan je prema vodi pa se upotrebljava za podvodne boje,
- c) bazični **olovni karbonat** (olovno bjelilo, PbCO_3 , Pb(OH)_2) bijele je boje a primjenjuje se za pokrivne premaze koji su izloženi vlažnoj atmosferi jer slabo bubri, ali je jako osjetljiv prema H_2S i SO_2 jer se stvara crni PbS ,
- d) **olovni kromat** (PbCrO_4) se dodaje temeljnom premazu jer djeluje pasivirajuće na željezo,
- e) **olovna gladi** (PbO) ima slaba zaštitna svojstva, pa se upotrebljava kao dekorativni pokrivni pigment,
- f) **olovni suboksid** (Pb_2O) se primjenjuje za temeljni i zaštitni premaz,
- g) **cinkovi kromati** postaju sve značajniji zaštitni pigmenti i postepeno zamjenjuju olovni minij, a djeluju pasivirajuće na željezo aluminij i magnezij,
- h) **cinkovo bjelilo** (ZnO) ima neutralizirajuće djelovanje i dobro apsorbira ultraljubičasto svjetlo čime štiti vezivo od razaranja,
- i) **cink** u prahu katodno štiti čeličnu površinu,
- j) **željezni oksid** (Fe_2O_3) se upotrebljava u temeljnom premazu za zaštitu predmeta u atmosferi, morskoj vodi i kemijskoj industriji,
- k) **titanov dioksid** (TiO_2) je bijeli pigment, inertan prema kemijskim i atmosferskim utjecajima,
- l) **silicijev karbid** (SiC) se upotrebljava za zaštitu predmeta u kiselinama i dimnim plinovima,
- m) **crni pigmenti** (ugljen, čađa, i grafit) upotrebljavaju se kao pigmenti za toplostalne boje.

3.1.3. Punila

Punila su minerali koji se često dodaju vezivu umjesto jednog dijela pigmenata u cilju poboljšanja mehaničkih i termičkih svojstava premaza te sniženja njegove cijene. Punila poboljšavaju kemijsku i korozijsku otpornost premaza te pojačavaju otpornost na abraziju i udarce i sl. Kod nekih premaza pigmenti su ujedno i punila, a ima primjera gdje je jedna tvar jednom pigment, a drugi put punilo. Najpoznatija punila su barit, kreda i silikati [5].

3.1.4. Otapala

Otapala i razrjeđivači otapaju veziva premaznih sredstava te smanjuju viskoznost premaza, ali pritom ne dolazi do kemijskih reakcija. Osim na viskoznost, otapalo utječe i na brzinu sušenja, karakteristike nanošenja premaza te sjaj. Ukoliko je viskoznost premaza viša od one koja je prikladna za nanošenje premaza na podlogu, premazu se neposredno prije nanošenja dodaju razrjeđivači. Razrjeđivači su smjese različitih otapala i organskih kapljevina pomoću kojih se podešava željena viskoznost premaza.

Najznačajnija otapala su neki aromatski i alifatski ugljikovodici te jeftini alkoholi. Pri izboru otapala treba imati u vidu pravilo da 'slično se otapa sličnim', jer primjena neodgovarajućih otapala ima za posljedicu dobivanje nekvalitetnih premaza. Osim osnovne primjene, otapala se koriste za skidanje starih premaza.

3.1.5. Aditivi

Aditivi se u premazna sredstva dodaju u malenim udjelima, ispod 5% maseno, a kao najvažniji među njima su katalizatori oksidativne polimerizacije, odnosno umrežavanja, omekšivači (plastifikatori) veziva i organski inhibitori korozije.

Katalizatori oksidativne polimerizacije zovu se sikativima, a najčešće se radi o organskim peroksidima. Dodavanjem omekšivača povećava se žilavost premaza na osnovi celuloznih derivata vinilnih i akrilnih smola te gume. U temeljne premaze se katkad dodaju i inhibitori korozije, tj. soli organskih baza kiselina.

Ostali aditivi koji se dodaju su dodaju premaznom sredstvu su organska bojila topiva u vezivu, fungicidi, površinski aktivne tvari, stabilizatori, antioksidansi itd. [1].

3.2. Priprema čelične površine mlazom abraziva

Čišćenje mlazom abraziva temelji se na kinetičkoj energiji suhog ili mokrog mlaza čestica koja se u trenutku sudara pretvara u mehanički učinak. Time se čisti površina od nečistoća te se može postići određena hrapavost površine. Za obradu mlazom koriste se čestice od kremenog pijeska, zrnca elektrokorunda i silicijeva, borova te volframova karbida, sačma od ugljičnog ili nehrđajućeg čelika, bijelog ili kovkastog lijeva, valjčići dobiveni sjeckanjem hladno vučene čelične žice i dr. Obrada mlazom pijeska naziva se pjeskarenje ili sačmarenje (slika 4). Mlaz čestica dobiva se pneumatski suhim ili mokrim postupkom, centrifugalnim suhim ili mokrim postupkom ili hidrauličkim postupkom.

Suhi mlaz se dobiva pneumatskim ili centrifugalnim raspršivanjem čestica veličine 0,2 do 3 mm. Za pneumatski postupak služi zrak pod tlakom između 0,3 i 0,7 MPa. Za centrifugalni postupak mlaz se stvara na obodu kotača s lopaticama koji se okreće brzinom iznad 50 m/s. Prema normi ISO 8501-1, postoji više stupnjeva pripreme površine korištenjem abraziva (Tablica 1.).

Tablica 1. Stupnjevi pripreme površine prema standardu ISO 8501-1 [12]

Standardni stupnjevi primarne pripreme površine metodom abrazivnog čišćenja	
Sa 3	Čišćenje mlazom abraziva do vizualno čistog čelika
Sa 2 ½	Vrlo temeljito čišćenje mlazom abraziva
Sa 2	Temeljito čišćenje mlazom abraziva
Sa 1	Lagano čišćenje mlazom abraziva



Slika 4. Prikaz pripreme površine postupkom pjeskarenja

Nedostatak suhog mlaza jest obilje prašine koja se stvara tokom pjeskarenja. Pri obradi mokrim mlazom ne razvija se prašina, a mogu se primjenjivati mnogo sitnije čestice (čak do 3 μm veličine). Vodi se često dodaju sredstva za kvašenje i inhibitori korozije. Osim pneumatskih pištolja, upotrebljavaju se i centrifugalni i hidraulični raspršivači za obradu mokrim mlazom. Poslije obrade mokrim mlazom čestica, predmeti se ispiru vodom i eventualno suše toplim zrakom. Suspenzija se vraća na ponovnu primjenu, ali je treba povremeno regenerirati.

Hidraulički postupak raspršivanja se primjenjuje samo za grublje i teže čestice koje se ne mogu suspendirati u vodi. Za tu svrhu služe tzv. hidrauličke glave (hidraulički pištolji) u kojima se sredstva za obradu uvode u brzu struju vode [1].

3.3. Metode nanošenja premaza

Četke (kistovi) se sastoje od pramenova (snopova) životinjskih, biljnih ili sintetičkih vlakana. Loša je strana četkanja niska produktivnost, tj. sporost premazivanja, te pojava pruga od kista, što uzrokuje lokalnu neravnomjernost debljine naliča i djeluje neestetski. Prednost je četkanja, što se može raditi bez dodatka razrjeđivača, jer proizvođači već prilagode viskoznost otapalima toj vrsti ličenja, pa se dobiju premazi veće debljine i manje poroznosti, uz smanjenje zagađivanja okoline i opasnosti od požara i eksplozije. Osim toga gubici premaznog sredstva su neznatni, a premaz se dobro utrlja u podlogu, što je osobito važno pri nanošenju prvog temeljnog sloja na konstrukcijski materijal.

Lopatice (spatule) se izrađuju iz čelika, a služe za nanošenje kitova i nekih pastoznih premaza s velikim udjelom suhe tvari tako da se dobiju debele prevlake (preko 0,1 mm) koje su često neravnomjerne i hrapave. Postupak je srodan četkanju, ali uz slabije utrљavanje.

Ličenje valjcima od vune ili drugih vlakana mnogo je produktivnije od četkanja ako se radi o većim plohama, pa je osobito prikladno za prevlačenje limenih ploča i traka. Utrљavanje premaza je slabije nego pri četkanju, ali je sloj glađi i ravnomjerniji. Često se primjenjuju i strojevi za ličenje s nekoliko metalnih valjaka, naročito u proizvodnji limene ambalaže (tzv. limotisak). Gubici su pri nanošenju valjcima mali, a razrjeđivač obično ne treba dodati.

Prskanje (štrcanje) boja i lakova obavlja se stlačenim (komprimiranim) zrakom na sobnoj ili povišenoj temperaturi, bezračnim ili elektrostatičkim postupkom (slika 5).

Za zračno prskanje služe pištolji u koje se uvodi zrak pod tlakom 0,12 do 0,5 MPa i premazno sredstvo koje se zrakom raspršuje. Ono se u pištolj nasisava iz spremnika montiranog ispod raspršivača, i to podtlakom koji nastaje na ušću zračne mlaznice, ili se gravitacijom, odnosno stlačenim zrakom tlači iz spremnika.



Slika 5. Nanošenje premaza zračnim prskanjem

U industrijskim uređajima spremnik je redovito odvojen od pištolja, pa se sredstvo u njega privodi gravitacijski ili tlačno. Viskoznost se kod hladnog zračnog prskanja snižava dodatkom razrjeđivača, što produžuje sušenje, daje tanje i poroznije slojeve, povećava opasnost od požara i eksplozije te jače zagađuje zrak. Prskanje se redovito obavlja u komorama s ventilacijom i vodenom zavjesom čime se uklanja magla od sitnih kapljica premaznog sredstva koje nastaje oko mlaza za nanošenje.

Ušće pištolja je udaljeno od podloge 150-200 mm, a širina mlaza iznosi oko 300 mm. Gubici prskanjem u okolinu kreću se od 20 do 50 %, a osobito su veliki pri ličenju duguljastih proizvoda. Glavna je prednost zračnog prskanja visoka produktivnost te ravnomjerna debljina i estetski dojam prevlake.

Uranjanjem se boje i lakovi nanose na manje, jednostavne obratke koji se proizvode u velikim serijama. Pritom je nužno razrjeđivanje i naknadno ocjeđivanje viška premaza. Gubici su mali, ali je teško postići prevlake jednolične debljine na kompliciranim profilima te na unutarnjim i vanjskim površinama cijevi.

Prelijevanjem se obično liče veći predmeti po čijoj se površini premazna sredstva lako razlijevaju, a nisu prikladni za prskanje zbog velikih gubitaka (npr. rešetkasti i rebrasti proizvodi). Nalič se prelijeva kroz mlaznice ili dugačke proreze (tzv. ličenje zavjesom). Premazna se sredstva razrjeđuju, kako bi se što ravnomjernije razlila po čitavom obratku. Višak premaza se skuplja u spremniku ispod zone prelijevanja i ponovno primjenjuje. Spremnik, dakle, može biti malen, a gubici premaznog sredstva neznatni. U većim uređajima predmeti se nakon prelijevanja oko 10 min drže iznad posude s razrjeđivačem, tj. u zraku zasićenom njegovim parama. Time se koči hlapljenje, što olakšava razlijevanje premaza u ravnomjernu i glatku prevlaku. Ta metoda ujednačavanja debljine prevlake dolazi u obzir i nakon prskanja ili uranjanja.

Elektroforeza najčešće služi za ličenje metala u vodenim disperzijama ili otopinama boja i lakova, u kojima postoje pozitivno i negativno nabijene čestice polimernog veziva s pigmentom ili bez njega, pri čemu je voda suprotno nabijena.

U istosmjernom električnom polju čestice premaza putuju prema suprotno nabijenom obratku, a voda u obrnutom smjeru, pa se dobiva skoro suh nalič. Najprije se zbog neravnomjerne razdiobe struje prekrivaju izbočeni dijelovi obratka, a zatim zbog izolacijskog učinka premaza postiže se visoka moć raspodjele, tj. dobiva se i na profiliranim predmetima prevlaka prilično jednolične debljine za 1-5 min uz gustoće struje $0,1-1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$. Ako su čestice premaza negativno nabijene, proizvodi se spajaju s pozitivnim polom izvora struje (anforeza), a ako su pozitivno nabijene s negativnim polom (kataforeza) [1].

4. VODORAZRJEDIVI PREMAZI

Propisi za zaštitu okoliša svakim danom sve više vrše pritisak na sve sudionike u industriji premaza usmjeravajući ih na razvoj i upotrebu premaza koji su manje štetni za okolinu. Dobavljači sirovina stalno rade na razvoju novih smola i dodataka koji omogućuju proizvođačima proizvodnju premaza koji nisu štetni za zdravlje i okolinu. Premazi na kojima se intenzivno radi i koji se danas smatraju ekološkim su [13]:

- premazi sa visokom suhom tvari,
- praškasti premazi,
- premazi koji otvrdnjavaju zračenjem,
- vodotopivi i vodorazrjedivi premazi.

4.1. Uvod

Težnja za novim proizvodima sa sve manjim razinama hlapivih organskih spojeva (HOS) i zahtjevima za visoku kvalitetu predstavlja velike izazove za proizvođače boja. Vodorazrjedivi premazi pružaju mogućnost smanjenja HOS razina u odnosu na tradicionalne tehnologije premaza s hlapivim organskim otapalima.

Međutim, još uvijek postoje tehnički izazovi, s obzirom na prevladavanje slabijih karakteristika vodorazrjedivih premaza u odnosu na tradicionalne. Vodorazrjedivi premazi su još uvijek novost u industrijskoj primjeni zbog toga što se potrošači teško odlučuju na upotrebu boja temeljenih na ovoj tehnologiji, kao i zbog toga što propisi još nisu dovoljno izričiti i strogi. Bez obzira na sve navedeno trend u industriji premaza pokazuje kako su vodeni premazi, premazi budućnosti.

4.2. Vrste vodorazrjedivih premaza

Klasifikacija vodorazrjedivih premaza zasniva se na tome kako je vezivo fluidizirano.

Tri su glavne vrste:

- vodene otopine,
- vodene disperzije,
- vodene emulzije (lateks) koje su i najčešća formulacija vodorazrjedivih premaza.

4.2.1. Vodene otopine

Kod vodotopivih boja se molekule vodotopivog veziva kompletno rastapaju u vodi. Vodotopiva veziva su uglavnom proizvedena putem polikondenzacije ili polimerizacijom u organskom mediju. Posljedica toga je da uglavnom sadrže organska otapala ($\leq 10-15$ masenih %). Organska otapala su uglavnom alkoholi, glikol-eteri i druga otapala koja sadrže kisik, a koja su topiva ili se miješaju s vodom. Vodotopive boje imaju relativno nizak sadržaj suhe tvari (30-40 masenih %) i zahtijevaju relativno veliku količinu organskih otapala (do 15 %) da se osigura vodotopivost i stvaranje filma. Prednost kojom se ističu je široko područje sušenja (fizikalno, oksidativno, pri povišenoj temperaturi) i širok niz mogućnosti primjene (uranjanje, polijevanje, štrcanje, elektrotaloženje) [14].

4.2.2. Vodene disperzije

Vodne disperzije ili koloidni premazi su vodorazrjedivi sustavi od disperzija polimernih čestica u vodi. Čestice su polimeri visoke molekularne mase (stiren, butadien, akrilat). Te disperzije sadrže također i malu količinu otapala (< 5 masenih %), koja služe kao stvaraoci filma, a koja djelomično hlape sušenjem. Mehanizam stvaranja lateksa, iako predmet intenzivnih studija još nije u potpunosti razjašnjen. Prema jednoj od njih postupak se može podijeliti u tri faze.

1. Hlapljenje vode i vodotopivih otapala, koji ostavljaju gusto pakirani sloj lateks čestica.
2. Deformacija čestica iz njihovog sfernog oblika, što ima za posljedicu kontinuirani, ali slabi film.
3. Koalescenciju, relativno spor proces u kojem se polimerne molekule raspršuju i stvaraju mrežu, jačajući film. Veoma je važan podatak minimalna temperatura stvaranja filma, tj. najniža temperatura pri kojoj koalescent dovoljno djeluje da stvori kontinuirani film.

Glavni čimbenik kontrole minimalne temperature stvaranja filma je T_s (temperatura staklenja) polimera u česticama. Većina boja ovog tipa formira filmove koalescencijom pri sobnoj temperaturi [14].

4.2.3. Vodene emulzije

Emulzije ili lateks boje su slične vodenim disperzijama. Međutim, nakupine veziva u emulziji imaju tendenciju da budu velike i uz to je potreban emulgator da drži te nakupine u suspenziji. Proizvode se koristeći razna veziva uključujući butadien-stiren kopolimer, polivinil acetata, akril, alkide i polistiren [14].

4.3. Prednosti i nedostaci vodorazrjedivih premaza

Prednosti [15]

- smanjena emisija hlapivih organskih spojeva,
- primjena konvencionalnih postupaka nanošenja,
- smanjena otrovnost i miris, a rezultat je povećana sigurnost i udobnost radnika,
- imaju dobro vrijeme skladištenja,
- izvrsna prionjivost na zahtjevne podloge
- jednostavno čišćenje alata,
- minimalan ili eliminiran opasni otpad,
- ostatak osušene boje može se odložiti kao bezopasan otpad,
- mala zapaljivost.

Nedostaci [15]

- imaju tendenciju stvaranja pjene,
- zahtijevaju čistu površinu za visokokvalitetnu aplikaciju, površine trebaju biti bez masnoće i prašine,
- zahtijevaju dulje vrijeme sušenja ili povišene temperature pečenja,
- teško se postižu visoko sjajni premazi,
- viša cijena,
- linije za proizvodnju i posude za skladištenje trebaju biti od plastike ili nehrđajućeg čelika,
- dodavanjem istog ili jačeg otapala moguće je otopiti film,
- zahtijevaju kontroliranu vlažnost i temperaturu aplikacije.

4.4. Primjena vodorazrjedivih premaza

Danas se vodorazrjedivi premazi koriste za bojenje raznih čeličnih konstrukcija, mostova, spremnika, transportnih kontejnera, auto – dijelova, poljoprivrednih strojeva, metalnog namještaja, željezničkih vagona itd. Noviji tipovi epoksi vodorazrjedivih premaza mogu se koristiti i u zaštiti offshore postrojenja, te za zaštitu metalnih dijelova koji su izloženi jako korozivnim sredinama u teškoj industriji, kao npr. za zaštitu postrojenja za naftu i plin, spremnika, morskih i kemijskih postrojenja te zaštitu u graditeljstvu [7].



Slika 6. Primjena vodorazrjedivog premaza za zaštitu opreme za naftna postrojenja [16]



Slika 7. Primjena vodorazrjedivog sustava premaza za zaštitu kontejnera za otpad [16]

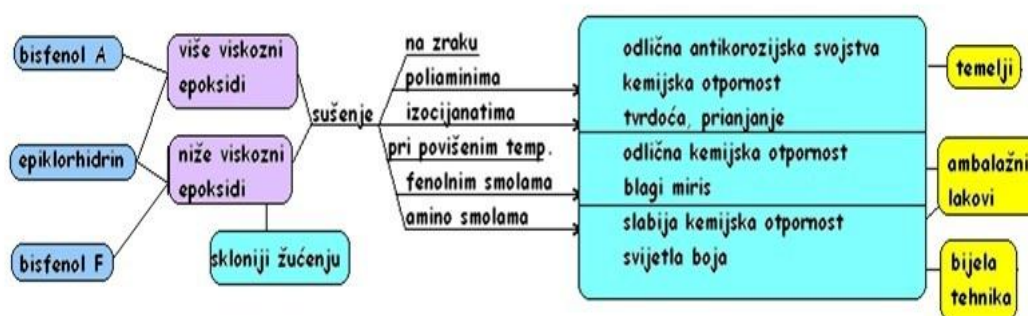
5. EPOKSIDI

5.1. Uvod

Epoksidne smole su postale jako važan tehnološki materijal koji pronalazi svoju primjenu u području premaza, ljepila (adheziva) i plastike. U području premaza se koriste više od 60 godina, pri čemu gotovo polovica godišnje upotrebe epoksidnih smola odlazi u proizvodnju premaza. Osnovna podjela epoksida prikazana je na slici 8.

Epoksidni premazi nude jedinstvenu kombinaciju dobrog prijanjanja na površinu, kemijske postojanosti i fizičkih svojstava, čime pružaju izrazitu zaštitu u različitom korozijskom okolišu. Upravo zbog tih svojstava, premazi na bazi epoksida se uvelike koriste u rafinerijama, kemijskim postrojenjima, naftnim platformama, mostovima (slika 9), trgovačkim brodovima, željezničkom transportu (slika 10), auto i avio industriji te kao zaštita za limenke, pri čemu ne samo da čuvaju metal od korozije, nego i sadržaj unutar limenke na koji bi metal mogao negativno utjecati [17].

Epoksi smole se ne rabe same, (osim onih visoke molekularne mase) već traže reakcijskog partnera za sušenje, koje se odvija poliadicijom preko epoksi ili hidroksilnih grupa, pri čemu se komponente miješaju neposredno prije nanošenja. Brojni reakcijski partneri mogu poslužiti za sušenje pri sobnoj (poliamini, politioli i poliizocijanati) ili povišenoj temperaturi (polifenoli, kiseline i karboksi funkcionalni esteri) [5, 19].



Slika 8. Osnovna podjela epoksida [18]



Slika 9. Primjena epoksidnog premaza na mostovima, Podsusedski most



Slika 10. Aplikacija vodorazrjeditog epoksidnog premaza na vagon, TŽV Gredelj

5.2. Vrste i svojstva epoksidnih smola

Postoje tri osnovne vrste epoksidnih smola:

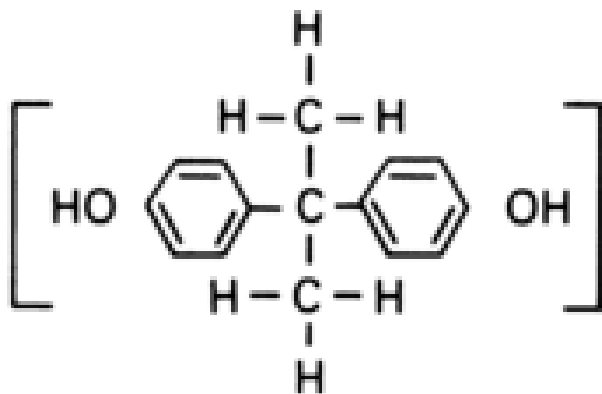
- bisfenol - A - nastaje iz bisfenol acetona i epiklorhidrina,
- bisfenol - F - nastaje iz bisfenol formaldehida,
- *novolac* epoksidne smole – nastaju modifikacijom bisfenola - F.

Od ove tri vrste epoksidnih smola najviše se koristi bisfenol - A, iako se i bisfenol - F i *novolac* sve više koriste jer je njihova molekularna masa manja od bisfenola - A.

Manja molekularna masa omogućava više fleksibilnosti u proizvodnji smola koje ne isparavaju mnogo štetnih tvari, tj. koje su u skladu sa standardima o ispuštanju štetnih tvari u okoliš. Osim toga bisfenol - F i *novolac* imaju i veću kemijsku otpornost, otpornost na vlagu i toplinsku otpornost od bisfenola - A [19].

5.2.1. Bisfenol – A smole

Bisfenol - A je reakcijski produkt između fenola i acetona, a reakcijom bisfenola – A sa epiklorhidrinom se dobije bisfenol – A epoksidna smola, koja je ujedno i najzastupljenija smola (slika 11).



Slika 11. Molekula bisfenol – A smole [19]

Ovisno o omjeru bisfenola – A i epiklorhidrina, mogu se dobiti smole različite duljine lanaca koje se razlikuju u relativnoj molekulskoj masi, talištu, viskoznosti i topivosti.

Stvaranjem sustava na bazi bisfenol – A smole i amina, odnosno poliamida dobivaju se premazi pogodni za zaštitu čelika i betona u industrijskom i morskom okruženju.

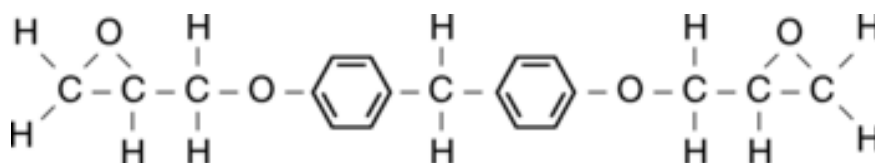
Takvi sustavi imaju vrlo dobru otpornost na vodu i kemijsku otpornost te su čvrsti i otporni na abraziju te termičke i mehaničke šokove [19].

5.2.2. Bisfenol – F smole

Bisfenol – F smole (slika 12) imaju manju relativnu molekulsku masu u odnosu na bisfenol – A (otprilike trećina mase ima jednaku funkcionalnost kao i bisfenol – A), pri čemu je razlika između tih dvaju smola, što kod nastajanja bisfenola – F fenol reagira s formaldehidom, a ne acetonom kao što je to slučaj s bisfenolom – A.

Epoksidna smola bisfenol – F ima veću kemijsku otpornost i otpornost na povišene temperature od bisfenola – A, ali je manje žilava i manje elastična, pri čemu za premaze s ovom smolom nije potrebno dodatno smanjivati udio otapala jer već kao takvi zadovoljavaju današnje granične udjele ($HOS < 450 \text{ g/l}$).

Ne sadržavaju otapalo jer se već nalazi u tekućem stanju, pa se sve više koristi s obzirom na to da ispušta manje štetnih tvari (hlapljivih organskih spojeva) u okoliš [19].



Slika 12. Molekula bisfenol – F smole [19]

5.2.3. Novolac smole

Novolac smole su modifikacija bisfenola – F s viškom fenola. Samim time je bisfenol – F najjednostavniji novolac te svi ostali novolaci imaju znatno veću viskoznost, kemijsku otpornost i toplinsku postojanost od njega.

Dvije najvažnije vrste novolac-a su epoksi fenol novolac i epoksi kresol novolac.

Epoksi fenol novolac-i su vrlo viskozne tekućine i polukruti materijali. Oni su krutine i najčešće se koriste za izradu prašakastih premaza.

Velika gustoća molekularnih veza ove dvije epoksidne smole omogućuje im ekstremnu otpornost na toplinu, otapala, kemijsku otpornost i vlagu. Otporne su i na mineralne kiseline pri povišenim temperaturama. Također se primjenjuju u cijevima za duboko bušenje nafte koje su izložene visokim temperaturama, a često se nalaze u kiselom i alkalnom okruženju, te su izložene velikoj abraziji. Pri korištenju ovih epoksidnih smola vrlo je važno odabrati prikladan otvrdnjivač, jer će u suprotnom prevlaka biti jako krhka i sklona pucanju [19].

5.2.4. Otvrđnivači

Drugi dio dvokomponentnih epoksidnih premaza su otvrđnivači, koji kada se povežu sa epoksidnom smolom stvaraju kemijsku vezu čime se povećava molekulska masa molekule premaza te ovisno od odabranom otvrđnivaču se utječe na svojstva premaza. Dobivenoj smoli se često dodaju razni aditivi radi poboljšanja svojstava i upravo njima dajemo premazu željenu vrijednost. Otvrdnivači su najčešće poliamini i poliamidi.

5.2.4.1. Poliamini

Poliamini su male molekule sa malom molekulskom masom u usporedbi sa epoksidima. Kada međusobno reagiraju, stvaraju jake veze te visoku kemijsku otpornost i postojanost na vlagu. Amini koji se nisu uspjeli povezati tijekom reakcije su istisnuti iz umreženog filma na površinu, stvarajući takozvani *amine blush*, maglovito bijelo obojenje na površini. Amine blush je reakcija amina i ugljikovog dioksida iz zraka stvarajući aminov karbonat. Ako je na završnom premazu, blush nije štetan te može ostati na površini kao takav iako ga je dobro očistiti prije nanošenja idućeg epoksidnog sloja.

Kako bi se pokušala minimalizirati ova pojava, preporučuje se ostaviti smjesu 15-30 minuta nakon miješanja da odstoji [19].

Epoksidi koji reagiraju sa aminima imaju najveću kemijsku otpornost i otpornost na otapala od ostalih vrsta epoksidnih premaza.

Pokazuju izvrsnu otpornost na alkale, većinu organskih i anorganskih kiselina, vodu, slane vodene otopine. Na otapala i oksidirajuća sredstva su također otporni, ali samo ako nisu kontinuirano uronjeni. Izloženost UV svjetlu uzrokuje kredanje premaza [19].

5.2.4.2. Poliamidi

Poliamidni otvrđnivači su kondenzacijski produkt masne kiseline sa poliaminom. Masna kiselina poboljšava fleksibilnost, nanošenje premaza na površinu, adheziju te izvrsnu otpornost na vodu. Također, odlikuju se boljim sjajem, otporniji su na kredanje, abraziju te su prihvatljiviji kao završni premazi u odnosu na premaze otvrdnute poliaminima.

S druge strane, imaju manju kemijsku otpornost te manju otpornost na otapala i alkale od poliamina [19, 20].

5.3. Svojstva epoksidnih premaza

U tablici 2 prikazana su svojstva nekih od najčešće korištenih epoksidnih premaza.

Tablica 2. Svojstva epoksidnih premaza [21]

Svojstva/Premaz	Alifatski amin epoksid	Poliamid epoksid	Aromatski amin epoksid	Fenol epoksid	Vodorazrjedivi epoksid
Mehanička svojstva	Izdržljiv	Čvrst	Izdržljiv	Izdržljiv	Čvrst
Otpornost na vodu	Dobra	Vrlo dobra	Vrlo dobra	Izvrсна	Prosječna - Dobra
Otpornost na kiseline	Dobra	Prosječna	Vrlo dobra	Izvrсна	Prosječna
Otpornost na lužine	Dobra	Vrlo dobra	Vrlo dobra	Izvrсна	Prosječna
Otpornost na sol	Vrlo dobra	Vrlo dobra	Vrlo dobra	Izvrсна	Prosječna - Dobra
Otpornost na otapala					
- aromatska	Vrlo dobra	Prosječna	Vrlo dobra	Vrlo dobra	Loša - Prosječna
- alifatska	Vrlo dobra	Dobra	Vrlo dobra	Vrlo dobra	Dobra
-oksidirajuća	Prosječna	Loša	Dobra	Vrlo dobra	Loša
Temperaturna otpornost	95 °C	95 °C	120 °C	120 °C	95 °C
Otpornost na trošenje	Prosječna, kredanje	Dobra, kredanje	Dobra	Prosječna	Dobra
Otpornost na starenje	Vrlo dobra	Vrlo dobra	Vrlo dobra	Vrlo dobra	Dobra
Najbolja svojstva	Jaka otpornost na koroziju	Otpornost na vodu i lužine	Kemijska otpornost	Kemijska otpornost	Jednostavno nanošenje
Lošija svojstva	Ponovno premazivanje	Ponovno premazivanje	Sporo sušenje	Vrlo sporo sušenje na zraku	Pravilna koalesencija
Nanošenje slijedećeg premaza	Otežano	Otežano	Otežano	Otežano	Otežano
Primarna upotreba	Kemijska postojanost	Uronjeni objekti	Premaz za kemikalije	Obloga za kemikalije	Atmosferska korozija

5.4. Prednosti i nedostaci epoksidnih premaza

Prednosti [18]:

- dobra vodonepropusnost,
- dobra prionjivost,
- dobra kemijska otpornost,
- vrlo dobra otpornost na lužine,
- izvrsna otpornost na mehanička oštećenja,
- dugotrajnost,
- temperaturna otpornost do 120 °C,
- visok sadržaj suhe tvari.

Nedostatci [18]:

- slaba otpornost na UV zračenje,
- aplikacija i otvrdnjavanje ovisni o temperaturi,
- problemi sa premazivanjem otvrdnutog premaza,
- umjerena otpornost na kiseline,
- može uzrokovati alergije,
- dvokomponentni proizvodi.

Uobičajeni problemi koji se mogu pojaviti nakon nanošenja epoksidnih premaza i najvjerojatniji uzroci se nalaze u tablici 3.

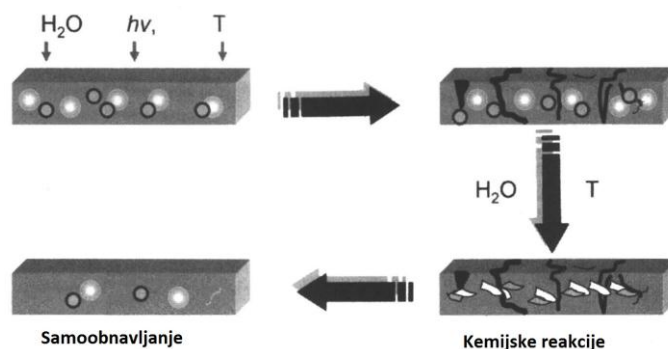
Tablica 3. Uobičajeni problemi i najvjerojatniji uzroci kod epoksidnih premaza [22]

Uobičajeni problemi	Najvjerojatniji uzroci																				
	Onečišćenje površine	Metoda nanošenja	Istek radnog vremena	Visoka vlaga	Neodgovarajući otvrdnjivač	Nedovoljno umrežavanje	Međupremazni interval	Neodgovarajući omjer reaktanata	Izloženost UV zračenju	Izostanak svijetla	Izloženost kemikalijama	Krivi razrijeđivač	Vlaga/Kondenzacija	Izbor proizvoda	Temperatura nanošenja	Temperatura površine	Početna temperatura 72 sata	Debljina sloja	Strujanje zraka	Temeljni sloj	Priprema podloge
Žučenje			●	●	●	●		●	●	●	●		●	●	●	●	●		●		
Razlika u boji				●	●	●		●	●	●	●		●	●	●	●	●		●	●	
Crvenilo "Amine Blushing"				●	●	●		●			●		●		●	●	●				
Nejednolik sjaj		●	●	●	●	●		●	●		●	●	●		●	●	●				●
Mrežkanje			●		●			●							●						
Loša međuslojna adhezija	●		●	●	●	●	●	●			●			●	●	●	●	●		●	●
Mekan film				●	●	●		●			●	●	●		●	●	●	●	●		
Ljepljiv film/ Sporo sušenje				●	●	●		●				●	●		●	●	●	●	●		
Bubrenje/ Boranje	●				●		●					●	●					●	●	●	●
Probijanje boje temeljnog sloja	●						●							●						●	●
Rupice	●	●			●		●					●	●								●
Krateri	●	●									●	●	●							●	●
Mala debljina sloja		●						●													
Curenje boje		●	●	●			●	●				●		●	●		●		●		
Pucanje	●				●		●	●	●												

5.5. Trendovi u razvoju epoksidnih premaza

U posljednjih nekoliko godina došlo je do zaokreta u istraživanju premaza jer zbog sve većih zahtjeva zaštite klasični pigmenti gube bitku s nano pigmentima. U odnosu na klasične pigmente, nano pigmentima se postiže veća efikasnost jer osiguravaju veću i strukturiranu površinu premaza te samom promjenom dimenzija iz mikro u nano, moguće je postići tanje premaze. Nove tehnologije su proistekle iz razvoja i dostupnosti inovativnih čestica- nano dimenzija, nano-strukturiranih sol-gel sistema, ali i razvoja polielektrolita, vodljivih polimera, tekućih kristala itd. Te inovacije su omogućile dizajn premaza s izvrsnim svojstvima uz istovremenu preciznu kontrolu dizajna polimera i komponenti premaza na molekularnom nivou.

Smart coatings ili *pametni premazi* donose potpuno nove funkcionalnosti i novu filozofiju o ulozi premaza. Pametni premazi, za razliku od klasičnih premaza koji imaju dekorativnu i zaštitnu funkciju, detektiraju promjene u okolini ili u svojoj strukturi, stupaju u interakciju s podražajima i reagiraju na promjene zadržavajući pri tome svoju cjelovitost. Promjene koje oni mogu detektirati i na njih reagirati su: svjetlost, promjena pH, biološki faktori, tlak, temperatura, promjena polarnosti, itd. Dizajnirani su tako da posebnost svojih funkcija mogu uključiti i isključiti (*switch on, switch off*) ovisno vrsti i snazi eksternog signala. Zbog takve svoje sposobnosti, uključivanja/isključivanja, te vrste premaza daju znatnu dodatnu vrijednost funkciji i uporabi premaza. Razvoj ovakvih materijala je doveo i do pametnih premaza koji registriraju koroziju i samo po potrebi reagiraju aktivno na nju (vrše lokaliziranu supresiju korozijskih procesa). U komercijalnoj se upotrebi već nalaze zaštitni i dekorativni samoobnavljivi premazi (slika 13). Pametni premazi igraju i značajnu ulogu i u medicini, osiguravajući permanentnu anti-mikrobnu i anti-septičku zaštitu medicinske opreme [18].



Slika 13. Shematski prikaz redoslijeda operacija kod samoobnavljanja [23]

6. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu zadatka provedena su usporedna ispitivanja sustava zaštite od korozije premazima na bazi otpala te vodorazrjedivih epoksidnih premaza na uzorcima od općeg konstrukcijskog čelika S235JRG2 (Č 0361).

Ispitana je otpornost premaza prema koroziji u agresivnim uvjetima u slanoj i vlažnoj komori, prema normama HRN ISO 9227 i DIN EN ISO 6270-2.

Nakon ispitivanja u komorama određena su fizikalna i mehanička svojstva premaza. Primjenom elektrokemijskih metoda određeno je zaštitno djelovanje premaza.

6.1. Mjerenje debljine sloja premaza

Debljina sloja mjerodavna je za zaštitno djelovanje, trajnost zaštite, tvrdoću i elastičnost prevlake. Pretanki sloj zbog mogućih pora ili nedovoljne pokrivenosti površine najčešće ne daje zadovoljavajuće zaštitno djelovanje dok predebeli sloj može dovesti do pogrešaka u prevlaci. Zbog toga je potrebno izvršiti mjerenje debljine sloja prevlake. Pri ocjenjivanju zaštitne prevlake treba mjeriti njenu lokalnu debljinu i to na onim mjestima gdje se očekuje najmanja debljina, jer je kvaliteta prevlake definirana upravo tom minimalnom debljinom. Korozijska otpornost raste kod većine prevlaka povećanjem debljine, ali također rastu i proizvodni troškovi pa je stoga poznavanje minimalne vrijednosti potrebno iz ekonomskih razloga.

Sukladno normi EN ISO 2808 provedeno je mjerenje debljine suhog filma prevlake na svim uzorcima prije korozijskih ispitivanja.

Provedeno je po 10 mjerenja za svaki uzorak uređajem „elcometer 456“ (slika 14).

Uređaj je prije mjerenja umjeren korištenjem priloženog etalona. Dobiveni rezultati mjerenja se pohranjuju u blokove. U ovom ispitivanju blok se sastoji od 10 mjerenja. Kada se uređaj spoji na računalo, uz pomoć programa ElcoMaster 2.0 dobivaju se statistički podaci o debljini prevlake.



Slika 14. Mjerenje debljine sloja epoksidnog premaza uređajem „elcometer 456“

U tablici 4 su prikazani rezultati mjerenja debljine suhog filma otapalnog i vodorazrjedivog epoksidnog premaza.

Tablica 4. Debljina suhog filma uzoraka otapalnog i vodorazrjedivog epoksidnog premaza

Uzorak	Minimum [μm]	Maksimum [μm]	Srednja vrijednost [μm]	Standardna devijacija [μm]
Otapalni EP1	327,0	422,0	369,50	32,44
Vodorazrjedivi EP1	290,0	368,0	326,55	23,16
Otapalni EP2	32,1	38,5	34,91	1,89
Vodorazrjedivi EP2	45,8	49,9	48,10	1,26

EP1 – uzorci ispitani u vlažnoj komori

EP2 – uzorci ispitani u slanoj komori

6.2. Ispitivanje u vlažnoj komori

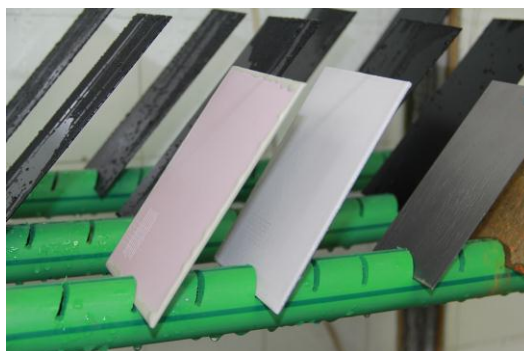
Ispitivanje je provedeno s ciljem utvrđivanja svojstva antikorozivne zaštite otapalnih i vodorazrjedivih epoksidnih premaza u vlažnoj sredini.

Provodi se prema normi DIN EN ISO 6270-2 gdje su opisani opći uvjeti koji se moraju poštivati prilikom ispitivanja na uzorcima. Za ispitivanje u vlažno-toploj atmosferi korištena je ručno izrađena vlažna komora (slika 15), a uzorci za ispitivanje prikazani su na slici 16.







Slika 15. Vlažna komora

Vlažna komora ima podnu tavu za prihvatanje vode koja se zagrijava te na taj način temperira prostor za ispitivanje. Temperatura pri kojoj se ispituje iznosi 40 ± 3 °C, a relativna vlažnost zraka oko 100 % s orošavanjem uzoraka. Ispitivanje je izvršeno u trajanju od 10 dana (240 h). U tablici 5. su prikazani uzorci prije i nakon ispitivanja u vlažnoj komori.



Slika 16. Uzorci u vlažnoj komori prije ispitivanja

Tablica 5. Usporedba epoksidnog premaza prije i nakon ispitivanja u vlažnoj komori

UZORAK	prije ispitivanja	nakon 240 h ispitivanja
Otapalni EP1		
Vodorazrjedivi EP1		

Na ispitanom uzorku vodorazrjedivog EP premaza nakon ispitivanja u vlažnoj komori u trajanju od 240 h utvrđeno je mjehuranje premaza koje je ocijenjeno ocjenom D4-S3 sukladno normi ISO 4628-2. Kod otapalnog premaza nisu utvrđene promjene.

6.3. Ispitivanje u slanoj komori

Ispitivanje u slanoj komori provedeno je prema normi HRN ISO 9227. Za ispitivanje se koristila 5%-tna otopina NaCl, a temperatura u komori je iznosila 35 °C. Ispitivanje je trajalo 5 dana (120 h) u slanoj komori Ascott, model S450 (slika 17). Prikaz uzoraka u slanoj komori neposredno prije ispitivanja dan je slikom 18.




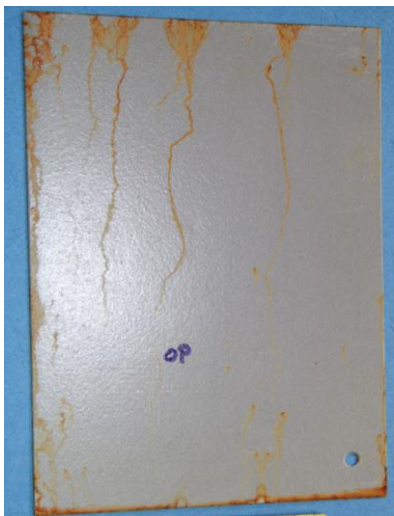

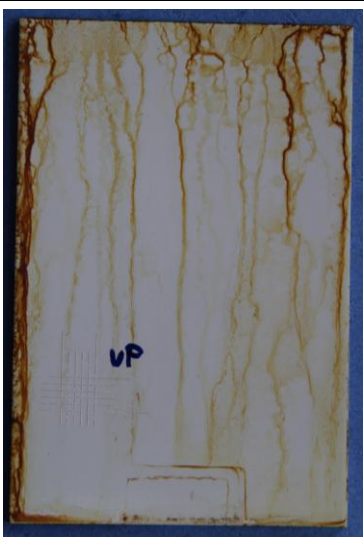
Slika 17. Slana komora Ascott S450



Slika 18. Uzorci u slanoj komori prije ispitivanja

U tablici 6 prikazani su uzorci epoksidnih premaza prije i nakon ispitivanja u slanoj komori.

Tablica 6. Usporedba epoksidnih premaza prije i nakon ispitivanja u slanoj komori

UZORAK	prije ispitivanja	nakon 120 h ispitivanja
Otapalni EP2		
Vodorazrjeđivi EP2		

Nakon 120 h ispitivanja otapalnog i vodorazrjeđivog premaza u slanoj komori, nisu uočena oštećenja premaza u obliku mjehura.

Korozijski produkti su vidljivi samo na rubovima ispitnih uzoraka, a koji se ne uzimaju u razmatranje.


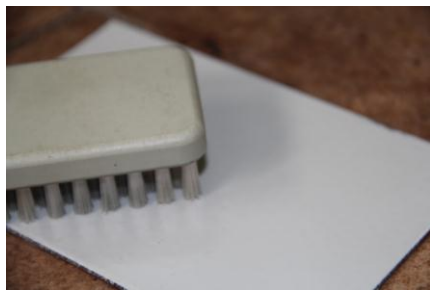

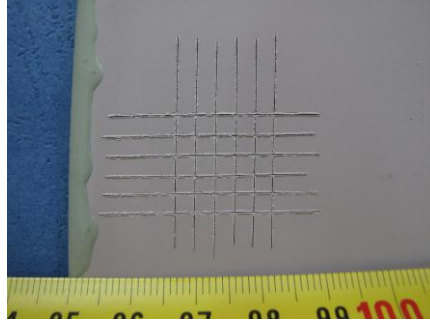
6.4. Ispitivanje prionjivosti

Prianjanje sloja epoksidnog premaza na podlogu određeno je metodom mrežice (cross-cut test) prema normi HRN EN ISO 2409.

Ispitivanje se provodi tako da se na ispitnoj površini urežu zarezi u horizontalnom i vertikalnom smjeru te tako urezani čine kvadratnu mrežu.

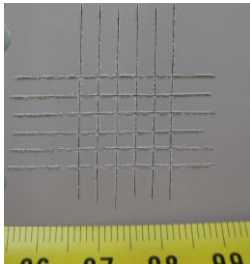
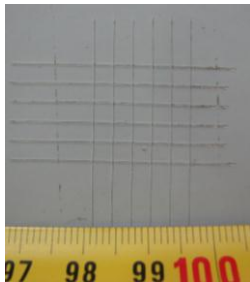
Redoslijed ispitivanja prikazan je u tablici 7.

Tablica 7. Prikaz ispitivanja prionjivosti epoksidnog premaza prema redoslijedu rada

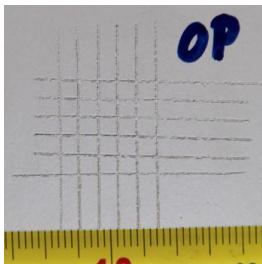
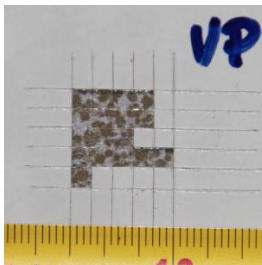
	
<p>1. urezivanje šest horizontalnih te šest vertikalnih zareza u epoksidni premaz</p>	<p>2. odstranjivanje čestica prevlake četkom nastalih urezivanjem zareza</p>
	
<p>3. priljepljivanje ljepljive vrpce na urezanu kvadratnu mrežu</p>	<p>4. nakon otkidanja vrpce određuje se stupanj prianjanja premaza na podlogu</p>

Stupanj prianjanja određuje se promatranjem kvadratića epoksidne prevlake koji su ostali između horizontalnih i vertikalnih ureza nakon priljepljivanja i otkidanja vrpce. Rezultati i ocjene prionjivosti prije i nakon ispitivanja u komorama priloženi su u tablicama 8, 9, 10 i 11.

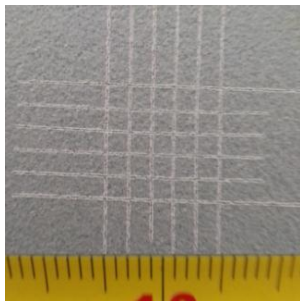
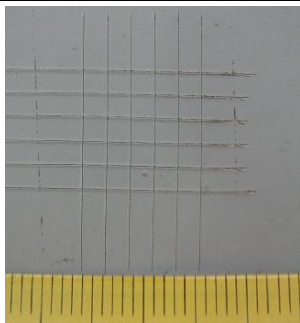
Tablica 8. Ocjene prionjivosti prije ispitivanja u vlažnoj komori

UZORAK	prije ispitivanja	ocjena prionjivosti prema normi ISO 2409
Otapalni EP		0
Vodorazrjeđivi EP		0

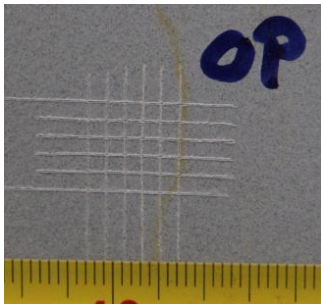
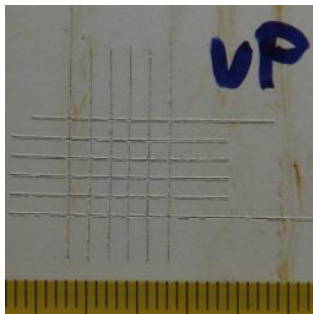
Tablica 9. Ocjene prionjivosti nakon ispitivanja u vlažnoj komori (240 h)

UZORAK	nakon ispitivanja	ocjena prionjivosti prema normi ISO 2409
Otapalni EP		0
Vodorazrjeđivi EP		5

Tablica 10. Ocjene prionjivosti prije ispitivanja u slanoj komori

UZORAK	prije ispitivanja	ocjena prionjivosti prema normi ISO 2409
Otapalni EP		0
Vodorazrjedivi EP		0

Tablica 11. Ocjene prionjivosti nakon ispitivanja u slanoj komori (120 h)

UZORAK	nakon ispitivanja	ocjena prionjivosti prema normi ISO 2409
Otapalni EP		0
Vodorazrjedivi EP		0

6.5. Ispitivanje sjaja premaza

Sjaj površine uzorka izmjeren je ručnim mjerачem, tzv. reflektometrom. Na slici 19 prikazano je mjerenje sjaja pomoću reflektometra proizvođača TQC, koji se sastoji od jedinice napajanja s digitalnim pokazivačem i mjerne glave koja omogućava mjerenje sjaja pod kutovima od 20°/60°/85°.

Prema normi ISO 2813 su ispitani uzorci kako bi se utvrdio njihov sjaj (tablica 12). Prije mjerenja potrebno je provesti baždarenje uređaja za mjerenje sjaja premaza na crnom tijelu.



Slika 19. Uređaj za mjerenje sjaja

Tablica 12. Rezultati dobiveni ispitivanjem sjaja prema normi ISO 2813

Otapalni EP	1.	2.	3.
kut upada [°]	[GU]	[GU]	[GU]
20°	1,8	2,0	2,0
60°	11,8	11,3	13,2
85°	23,5	22,1	23,5

Vodorazrjeđivi EP	1.	2.	3.
kut upada [°]	[GU]	[GU]	[GU]
20°	10,3	10,2	11,5
60°	46,1	46,0	49,3
85°	68,3	62,3	66,7

Dobiveni rezultati pokazuju da epoksidni premaz na bazi otapala spada u **mat**, a vodorazrjeđivi epoksidni premaz u **polusjajne** premaze.

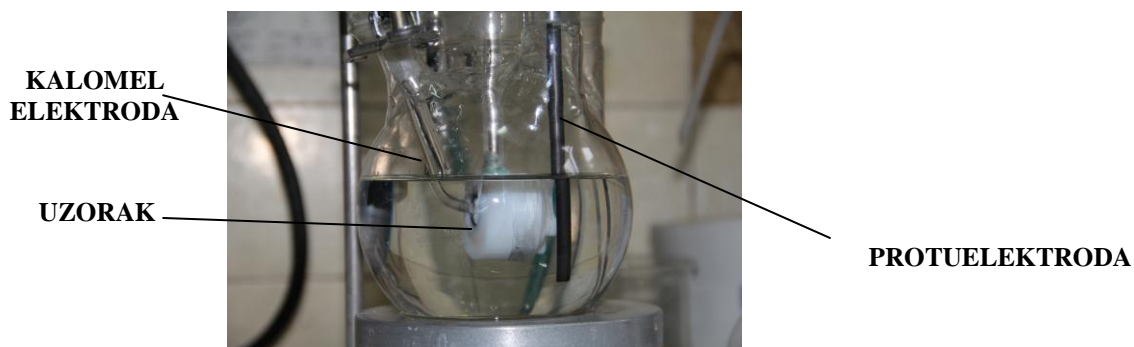
6.6. Elektrokemijska ispitivanja

Elektrokemijska ispitivanja provedena su sukladno normi DIN 50918 na uređaju Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E, uz korištenje programa SoftCorr III u Laboratoriju za zaštitu materijala, FSB Zagreb. Kao elektrolit je korištena 3,5 %-tna otopina NaCl. Za provođenje ispitivanja korištena je ispitna ćelija, radna elektroda, protuelektroda i referentna elektroda, potencijostat, te računalo za mjerenje i bilježenje podataka (slika 20).



Slika 20. Oprema za elektrokemijsko ispitivanje

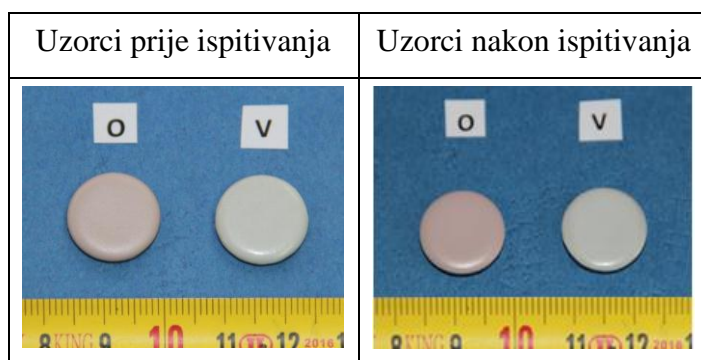
Staklena ćelija je oblikovana tako da svaka elektroda ima svoje ležište (slika 21). Radna elektroda prilikom ispitivanja predstavlja ispitni uzorak koji se nalazi u držaču uronjenom u elektrolit, koji je oblikovan tako da je 1 cm^2 površine izloženo elektrolitu. Protuelektroda je vodič koji zatvara strujni krug. Za vrijeme ispitivanja struja prolazi između uzorka i protuelektroda, pa je važno da je uzorak postavljen simetrično između grafitnih protuelektroda. Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala koja ne sudjeluje u strujnom krugu, već se pomoću nje samo mjeri potencijal radne elektrode. Za ispitivanje je korištena zasićena kalomel elektroda (ZKE) potencijala $+242 \text{ mV}$ u odnosu na vodikovu elektrodu.



Slika 21. Ispitna ćelija

Za ispitivanje su korišteni uzorci čelika koji su zaštićeni otapalnim i vodorazrjedivim premazom te nezaštićeni čelik za usporedbu rezultata. U tablici 13 prikazani su uzorci prije i nakon elektrokemijskog ispitivanja u 3,5 % NaCl. Vizualnim pregledom uzoraka nisu primijećeni korozijski produkti.

Tablica 13. Uzorci korišteni za elektrokemijsko ispitivanje



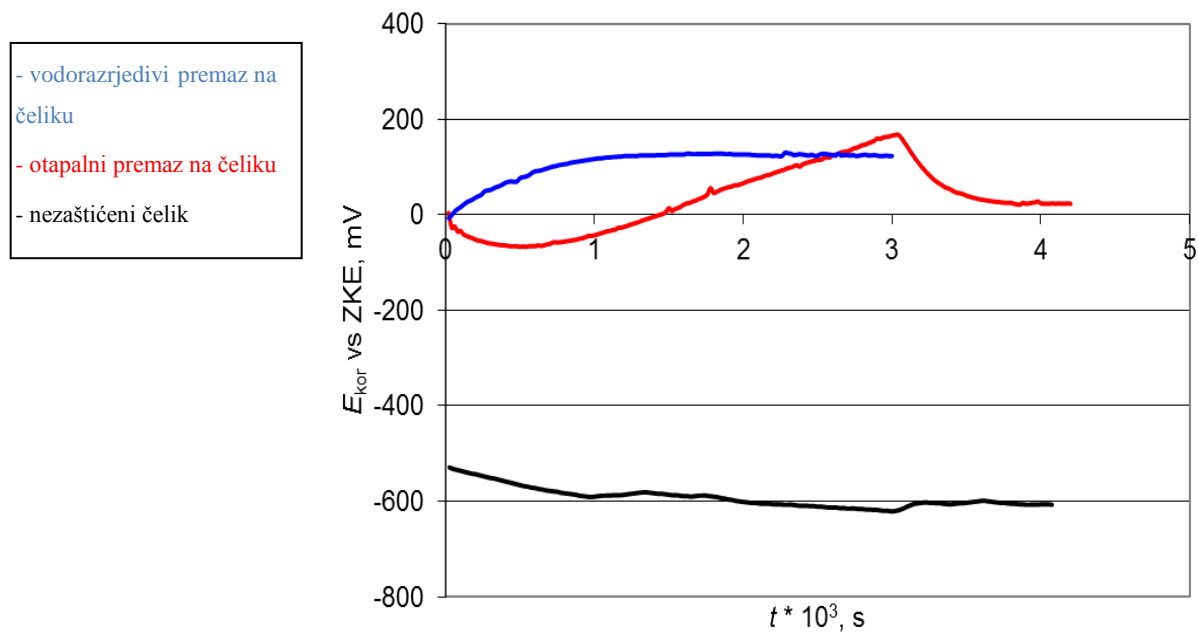
O – otapalni epoksidni premaz, V – vodorazrjedivi epoksidni premaz

U tablici 14 prikazane su vrijednosti korozijskog potencijala E_{kor} nakon 70 min izlaganja 3,5 % otopini NaCl.

Tablica 14. Vrijednosti korozijskog potencijala E_{kor}

Uzorak	E_{kor} vs. ZKE [mV]	Debljina suhog filma (DSF) [μm]
O	23	280
V	124	270

Na slici 22 prikazan je dijagram $E_{kor} - t$ za čelične uzorke.



Slika 22. Dijagram $E_{kor} - t$ za čelične uzorke

Iz dobivenih rezultata elektrokemijskih ispitivanja može se zaključiti kako obje vrste premaza imaju visoku korozijsku otpornost.

6.7. Analiza rezultata eksperimentalnog dijela

Mjerenje debljine premaza

Premaz na bazi otapala – debljina premaza na čeličnom limu za ispitivanje u vlažnoj komori je u rasponu od 327 – 422 μm , dok je uzorcima ispitivanim u slanoj komori u rasponu od 32,1 – 38,5 μm .

Vodorazrjediivi premaz – debljina premaza na čeličnom limu za ispitivanje u vlažnoj komori je u rasponu od 290 – 368 μm , dok je na uzorcima ispitivanim u slanoj komori u rasponu od 45,8 – 49,9 μm .

Ispitivanje u vlažnoj komori

Premazi su se pokazali otporni na jako vlažna i topla okruženja te nema znakova korozije. Međutim, kod vodorazrjeditivog epoksidnog premaza je došlo do pojave mjehura, dok je otapalni epoksidni premaz ostao postojan.

Ispitivanje u slanoj komori

Premazi su otporni na slane i agresivne sredine, te nema pojave korozije i mjehuranja premaza.

Ispitivanje prionjivosti

Rezultati ispitivanja prionjivosti su ocjenjeni kao odlični ocjenom 0 prema normi ISO 2409. Izuzetak je rezultat dobiven na vodorazrjeditivom premazu izloženom u vlažnoj komori koji je dobio ocjenu 5.

Ispitivanje sjaja

Rezultati pokazuju da epoksidni premaz na bazi otapala spada u mat, a vodorazrjediivi epoksidni premaz u polusjajne premaze prema normi ISO 2813.

Elektrokemijska ispitivanja

Prema dobivenim rezultatima, premazi imaju veliku otpornost na koroziju te samim time izvrsno štite čelični materijal.

7. ZAKLJUČAK

U današnje vrijeme se nastoji što više smanjiti korištenje premaza s visokim udjelom hlapivih organskih spojeva, jer imaju štetne učinke na okoliš te prvenstveno na zdravlje čovjeka.

Završni rad obrađuje zaštitu čeličnih konstrukcija epoksidnim premazima te se sukladno tome proveo eksperimentalni dio ispitivanja premaza na bazi otapala i vodorazrjeditivih epoksidnih premaza. Rezultati ispitivanja su pokazali kako vodorazrjeditivi premazi imaju jednako dobru korozijsku postojanost kao i premazi na bazi otapala u slanim okolišima. Ipak, u vlažno-toploj atmosferi vodorazrjeditivi premazi su manje postojani. Kako se vodorazrjeditivi premazi ubrajaju u "prijatelje okoliša", može se očekivati da će sve više u budućnosti zamjenjivati premaze na bazi otapala.

S druge strane, vodorazrjeditivi premazi su puno više podložniji utjecaju vanjskih faktora te nakon određenog vremena gube prvotna fizikalna svojstva (npr. prionjivost u jako vlažnoj atmosferi) te postoji potreba za češćim ponovnim nanošenjem, odnosno obnavljanjem premaza što iziskuje dodatne troškove dok bi kod premaza na bazi otapala to bio rjeđi slučaj. U budućnosti se očekuje potpuna zamjena premaza na bazi otapala vodorazrjeditivim jer im se formulacije svakim danom sve više poboljšavaju, a ograničenja udjela HOS-a su sve veća.

LITERATURA

- [1] Esih, I.: Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
- [2] Heidersbach, R.: Metallurgy and corrosion control in oil and gas production, Wiley, New Jersey, 2011.
- [3] Zaki, A.: Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, Elsevier Science & Technology Books, 2006.
- [4] Alar, V., Juraga, I., Šimunović, V.: Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite, Autorizirana predavanja, Zagreb, 2012.
- [5] Stupnišek-Lisac E.: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
- [6] <http://www.corrosionda.com/methods/protective/ship2.jpg>, 12.2.2014.
- [7] Esih, I., Dugi, Z.: TEHNOLOGIJA ZAŠTITE OD KOROZIJE, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [8] Juraga, I., Šimunović, V., Stojanović, I.: Mehanizmi zaštite od korozije, Autorizirana predavanja, Zagreb, 2012.
- [9] Alar, V., Stojanović, I., Mihalić, I.: Zaštita ugljičnog čelika vodorazrjedivim premazima, YuCorr 2010, Tara, Srbija, 2010.
- [10] Vaupotić R.: Suvremeni trendovi u razvoju premaza za zaštitu strojarstvih i drugih konstrukcija od korozije, Seminar-Zaštita od korozije primjenom premaza, FSB, Zagreb, 2007.
- [11] Stoye, D., Freitag, W.: Paints, Coatings and Solvents, Wiley-VCH, 1998.
- [12] Smjernice za zaštitu u skladu sa ISO 12944, Hempel
- [13] Vaupotić R., Rački-Weihnacht N.: Suvremeni trendovi u razvoju premaza za zaštitu premaza, HDZZM, 2007.
- [14] Rački-Weihnacht N.: Boje i lakovi - jučer danas sutra, Chromos boje i lakovi d.d., Zagreb, 2004.
- [15] <http://www.p2pays.org/ref/01/00777/alternat.htm> , 4.2.2014.
- [16] <http://www.continentalprod.com/industrial-products/waterborne/>, 16.2.2014.
- [17] Koleske, J.V.: Paint and Coating Testing Manual, ASTM Intl, 1995.

- [18] Mikac, J.: Zaštita od korozije primjenom premaza, Seminar-Usavršavanje osoba koje obavljaju poslove zaštite metalnih konstrukcija od korozije premazima, HDZaMA, 2011.
- [19] Cramer S.D., Covino B.S.: ASM Handbook – Volume 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Materials park, Ohio, 2000.
- [20] Schweitzer, P.A.: Paint and Coatings: Applications and Corrosion Resistance, CRC Press, 2006.
- [21] Munger, C.G.: Corrosion prevention by Protective Coatings, NACE, Houston, 1999.
- [22] <http://protective.sherwin-williams.com/pdf/Epoxy%20Coatings%20Guide.pdf>, 17.2.2014.
- [23] Provder, T., Baghdachi, J.: Smart Coatings II, American Chemical Society, 2009.